

## Lanthanoiden-Komplexe, IX [1]

### Reaktivitätsbestimmender Einfluß der Ligandenkonstitution bei Seltenerdamidien: Herstellung und Struktur sterisch überladener Alkoxid-Komplexe

Lanthanoid Complexes, IX [1]

Reactivity Control of Lanthanoid Amides through Ligand Effects:  
Synthesis and Structures of Sterically Congested Alkoxy Complexes

Wolfgang A. Herrmann\*, Reiner Anwander, Florian C. Munck, Wolfgang Scherer,  
Veronique Dufaud<sup>a</sup>, Norbert W. Huber<sup>b</sup>, Georg R. J. Artus

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching b. München

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1789–1797 (1994); eingegangen am 30. März 1994

Lanthanoid Complexes, Alkoxides, Amides, Synthesis, Structure

It is shown that the introduction of sterically demanding ligands in lanthanoid metal complexes can depend more on the precise composition of the lanthanoid precursor than on the size of the new ligand. Thus, tris(*t*-butyl)methanol ("tritox-H") does not react with the amides  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  of the "late" (small) lanthanoid metals. However, fast and clean reactions occur with the sterically less demanding derivatives  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3$ , with new homoleptic complexes  $\text{Ln}(\text{tritox})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}$ ) being formed with practically all metals of this group of elements. The molecular and crystal structures of some lanthanoid amides and alkoxides are described.

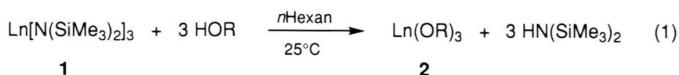
## Einleitung

Homoleptische Alkoxide  $\text{Ln}(\text{OR})_3$  der Seltenerdmetalle beanspruchen als Vorstufen für Oxidkeramiken Interesse in Sol/Gel- und CVD-Prozessen [2]. Als vorteilhafte Synthesemethode dieser Stoffklasse hat sich die Silylamid-Route gemäß Gl. (1) durchgesetzt [3]. Löslichkeit und Flüchtigkeit der Produkte erreicht man durch die Wahl möglichst großvolumiger Alkoxyliganden. Diese Maßnahme kann aber zu Einschränkungen bezüglich der Synthese und der thermischen Stabilität führen: So ergibt Tris(*t*-butyl)methanol (Konuswinkel  $125^\circ$  [4]) unter milden Bedingungen nur mit *gros-*

*sen* Seltenerdmetall-Ionen (z. B.  $\text{Nd}^{3+}$ ) Komplexe der Formel  $\text{Ln}(\text{tritox})_3$  [5], während die formelgleichen Komplexe der „späten“ Lanthanoidmetalle bisher nicht bekannt sind. Wir zeigen jetzt, daß den Startkomplexen größere reaktivitätsbestimmende Bedeutung zukommen kann als dem sterischen Anspruch der einzuführenden Liganden. Diese Erkenntnis eröffnet synthesechemische Vorteile.

## I. Seltenerdamide als Vorstufen

Die Seltenerdamide der Formel  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  ( $\text{Me} = \text{CH}_3$ ) sind durch die Ligandenhülle sterisch



abgeschirmt. Die Kristallstrukturen des  $\text{Dy}(\text{btsa})_3$  (Abb. 1;  $\text{btsa} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) und des isostrukturellen  $\text{Er}(\text{btsa})_3$ , über die wir hier berichten, weisen wie die Molekülstrukturen der Scandium(III)-, Neodym(III)-, Europium(III)- und Ytterbium(III)-Derivate [6–8] *nichtplanare*  $\text{MN}_3$ -Strukturgerüste

<sup>a</sup> Stipendiatin der Alexander von Humboldt-Stiftung;

<sup>b</sup> Stipendiat des Fonds der Chemischen Industrie.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. W. A. Herrmann.

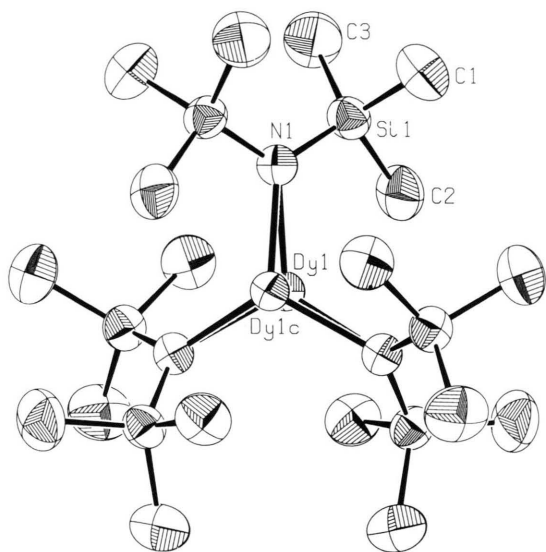


Abb. 1. Molekülstruktur des Dysprosiumamids **1d** im Festkörper (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (in [ ] Werte für den isostrukturellen Erbium-Komplex): Dy–N 221,3(6) [221(1)], Si–C 185,6(7) [185(1)], 187,4(6) [182(2)], 186,5(7) [188(1)]; N–Dy–N<sup>a</sup> 114,6(1) [113,4(2)], Dy–N–Si 107,5(2) [106,2(3)], Dy<sup>c</sup>–N–Si 128,6(2) [129,2(4)].  
<sup>a</sup> Symmetrieoperation –y, x–y, z.  
<sup>c</sup> Symmetrieoperation –y, –x, 0,5–z.

auf. Im Festkörper liegen die Metallatome *fehlgeordnet* oberhalb und unterhalb der durch die drei N-Atome aufgespannten Ebene vor. Auch in der Gasphase ist Nichtplanarität für die Ce(III)-, Pr(III)- und Lu(III)-Derivate nachgewiesen [9]. Nur im Falle der Gasphasenstruktur der formalanalogen Sc(III)-Verbindung [10] ist die  $MN_3$ -Struktureinheit, wie bei den Komplexen vieler Haupt- und Nebengruppenmetalle, *planar* [6, 9, 11] (Tab. I).

Zur Erklärung der pyramidalen Gerüststruktur von Amiden des Typs  $Ln(btsa)_3$  hat man mehrere Theorien diskutiert. So boten sich im Falle der trigonal-pyramidalen Molekülstruktur des  $Sc(btsa)_3$  im Festkörper Kristallpackungseffekte [7, 10] als Begründung der Nichtplanarität an, denn eine Strukturanalyse in der Gasphase (GED) ergab ein planares  $ScN_3$ -Gerüst. Kristallpackungseffekte lassen sich für die Gasphasenstrukturen der Ce- und Pr-Derivate mit ihren nichtplanaren  $LnN_3$ -Gerüsten nicht geltend machen [9]. Im Falle der 3B-Metalle ( $p_\pi-p_\pi$ ) und 3d-Übergangsmetalle ( $d_\pi-p_\pi$ ) wurde das Vorliegen von „dativen“  $\pi$ -Bindungen sowie das Fehlen solcher Bindungen im Falle der Lanthanoidmetalle diskutiert [6]. Nach Raymond *et al.* läßt sich jedoch das Vorliegen „dativer“ Bindungen nicht durch die geringen Differenzen aus berechneten und beobachteten M–N-Bindungslängen beweisen [12]. Die Anwesenheit stereochemisch aktiver nichtbindender Elektronen wurde als Erklärung der Nichtplanarität ebenfalls ausgeschlossen, da die GED-Daten des  $La(btsa)_3$  ( $f^0$ ) auf eine trigonal-pyramidale Struktur hinweisen [9]. Fjeldberg und Anderson [9] favorisieren zwei geometriebestimmende Faktoren: (1) Nichtbindende ( $C \cdots C$ )-Abstoßungen zwischen den Liganden begünstigen planare  $LnN_3$ -Einheiten. (2) Ladungsinduzierte Dipolwechselwirkungen stabilisieren pyramidale  $LnN_3$ -Einheiten. Demzufolge sollte man im Falle des Lu(III)-Ions eine trigonal-planare Struktur erwarten, zumal das Lu(III)-Ion als kleinstes Ln-Kation weniger polarisierbar ist als seine größeren Homologen. Die Gasphasenstruktur läßt jedoch im Gegensatz zu jener der Sc(III)-Verbindung auf nichtplanare  $LuN_3$ -Einheiten [13] schließen.

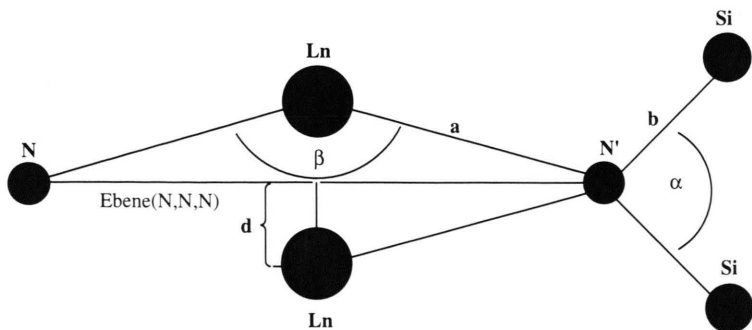


Abb. 2. Schematische Darstellung der Ablenkung des Metallatoms aus der durch die drei N-Atome aufgespannten Ebene.

Bisher wurden noch nie die kurzen Ln...Si-Abstände als Ursache der Nichtplanarität diskutiert (Dy...Si 318 pm; Er...Si 315 pm). Diese liegen deutlich im Bereich von *van der Waals*-Kontakten, die nichtplanare LnN<sub>3</sub>-Einheiten durchaus zu stabilisieren vermögen. Unter Einbeziehung der Ln...Si-Kontakte erhöht sich die Koordinationszahl des Zentralmetalles von 3 auf 6.

Die sterische Abschirmung des Metalls durch die Ligandenhülle der drei Amidliganden läßt einen Angriff durch den sperrigen Alkohol *tritox*-H nicht zu. Aus Befunden wie diesen zieht die Literatur heute noch voreilig den Schluß, daß um das betreffende Lanthanoid-Ion nicht ausreichend Platz für die angestrebte Zahl von Liganden sei. Diesem Vorurteil begegnen wir mit einer differenzierten Aussage (Abschnitte II und III).

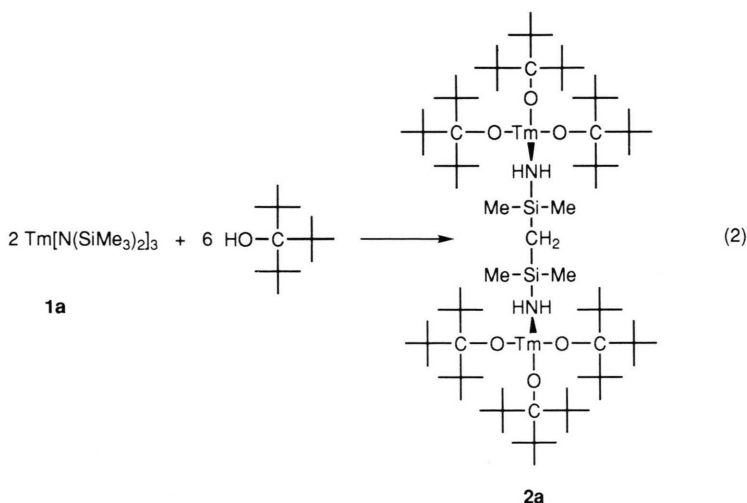
## II. Sterisch erzwungene Ligandenfragmentierung

Setzt man Tm(btsa)<sub>3</sub> mit *tritox*-H ohne Lösungsmittel um, so erhält man gemäß Gl. (2) in guter Ausbeute die grünliche Komplexverbindung **2a**. Sie besitzt eine unerwartete und ungewöhnliche Konstitution (Abb. 3): Zwei Moleküleinheiten Tm(*tritox*)<sub>3</sub> sind über einen N,N'-Brückenliganden miteinander verknüpft, der selbst aus zwei Amidgruppen der Vorstufe **1a** via SiC- und CH-Aktivierung resultiert. Abbaureaktionen von Silylamid-Liganden sind bei der Synthese von Lanthanoid-Alkoxiden bisher insbesondere bei Überschuß an Alkohol beobachtet worden, sowohl bei fluorierten Systemen [14] als auch bei Sc(silox)<sub>3</sub> (*silox*-H = Tris(*t*-butyl)silanol) [15]. Andere Abbauprozesse sind bekannt [16, 17].

Ln	<i>a</i> [pm]	<i>b</i> [pm]	<i>d</i> [pm]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	<sup>a</sup>
Ce	233(4)	169,6(15)	67 <sup>b</sup>	129(4)	112(3)	g
Pr	231(4)	170,5(15)	62 <sup>b</sup>	129(4)	113(3)	g
Lu	216,8(12)	171,1(5)	52(13)	130,6(4)	114,4(4)	g
Sc	202(3)	171,5(8)	14 <sup>b</sup>	128(2)	119,5(15)	g
Nd	229(2)	170(1)	34	126,4(9)	117,8(1)	s
Eu	225,9(9)	170,2(3)	42 <sup>b,c</sup>	126,0(6)	116,6	s
Dy	221,3(6)	171,6(3)	52	123,6(4)	114,6(1)	s
Er	221(1)	171,1(7)	58	123,7(8)	113,4(2)	s
Yb	215,8(13)	172(4)	40	122,1(8)	—	s
Sc	204,7(6)	175,1(2)	44 <sup>b,c</sup>	121,6(4)	115,5	s

Tab. I. Vergleich der wichtigsten Strukturparameter der Stoffklasse Ln(btsa)<sub>3</sub>.

<sup>a</sup> s = Festkörperstruktur; g = Gasphasenstruktur; <sup>b</sup> berechnet aufgrund der angegebenen Werte für *a* und  $\beta$ , <sup>c</sup> die Werte sind in der Originalliteratur [7] falsch angegeben.



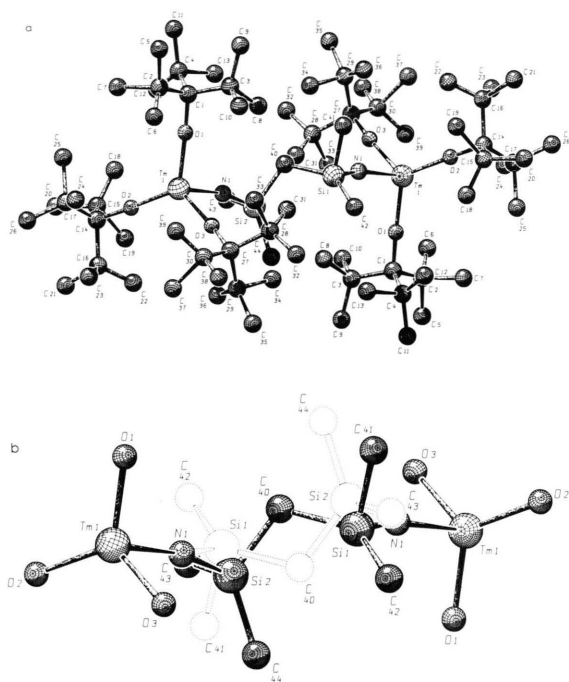


Abb. 3. (a) Molekülstruktur des Thuliumalkoxids **2a** in SCHAKAL-Darstellung. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Tm–O1 202,1(4), Tm–O2 204,4(3), Tm–O3 202,8(4), Tm–N 273,5(6); O1–Tm–O2 119,4(2), O1–Tm–O3 118,7(2), O2–Tm–O3 119,5(2), N–Tm–O1 96,9(2), N–Tm–O2 96,2(2), N–Tm–O3 92,3(2), Tm–O1–C1 173,8(4), Tm–O2–C14 176,3(4), Tm–O3–C27 170,7(5), Si1–N–Tm 169,6(6), Si2–N–Tm 169,4(5), Si2–C40–Si1 110,9(10). – (b) TmO<sub>3</sub>-Gerüst mit Fehlordnungsmodell des Brückenliganden in SCHAKAL-Darstellung. Der verbrückende  $\omega,\omega'$ -Diamin-Ligand erfüllt die geforderte kristallographische Symmetrie (Inversionszentrum) nicht und muß infolgedessen durch ein Fehlordnungsmodell beschrieben werden.

Offensichtlich ist der Ligand *btsa*-H aufgrund des Raumanspruchs selbst nicht zur Koordination an den Komplex Tm(tritox)<sub>3</sub> befähigt und gibt deshalb einem sterischen Fragmentierungszwang nach. Dieser Befund weist nicht nur auf einen un-

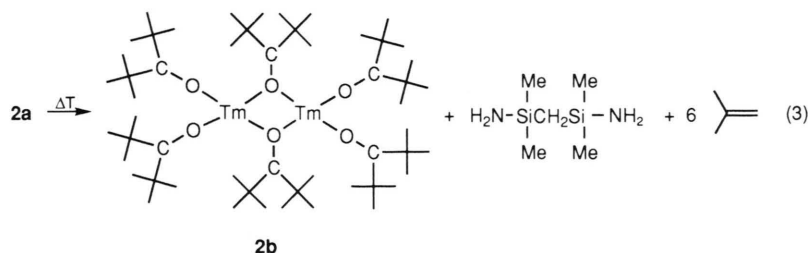
ter milden Bedingungen gangbaren Amidabbau in dieser Chemie hin [16], sondern unterstreicht auch die Bedeutung der Donorbase für die Stabilisierung koordinativ ungesättigter Lanthanoidalkoxide [18].

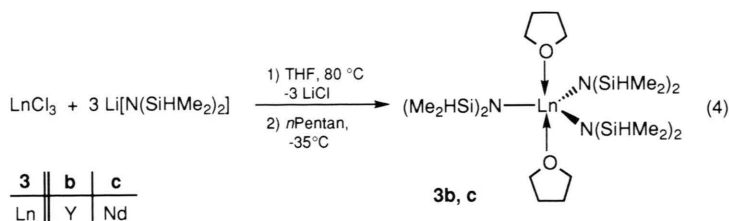
Das Thulium-Ion ist in **2a** durch drei *tritox*-Liganden annähernd trigonal-planar koordiniert ( $\angle(\text{O–Tm–O})$ -Winkelsumme: 357,6°), und nur die schwache Wechselwirkung mit dem N-Brückenliganden bewirkt eine geringe tetraedrische Aufweitung dieser Geometrie. Das Zentralelement kommt so 18,1 pm außerhalb der O,O,O-Ebene in Richtung des N-Brückenliganden zu liegen.

Bei thermischer Belastung  $>150\text{ °C}$  ergibt **2a** nach Gl. (3) unter Isobuten-Abspaltung und Verlust des Diaminliganden den Komplex Tm<sub>2</sub>(ditox)<sub>6</sub> **2b** (*ditox*-H = Di(*t*-butyl)methanol). Dieser sublimiert bei  $185\text{ °C}/10^{-3}\text{ mbar}$  unzersetzt. Damit ist auf der Basis früherer Befunde [18a, 19] gezeigt, daß der Verbindungstyp M(*tritox*)<sub>n</sub> allein infolge sterischer Ligandenüberfrachtung fragil ist, nicht aber aufgrund eines spezifischen Metalleffekts.

### III. Konstitution der Lanthanoid-Vorstufe

Die Existenz der Komplexverbindung **2a** zeigt, daß selbst an kleinen Ln<sup>3+</sup>-Ionen drei der sterisch anspruchsvollen *tritox*-Liganden ausreichend Platz finden. Synthesechemisch bedeutet dies, daß eine Verkleinerung der Ligandenperipherie die sterische Überladung der Startverbindung mindern und so eine Synthese dieser Komplexe über den beschriebenen Reaktionstyp ermöglichen sollte. Wir haben deshalb die neuen Bis(*dimethyl*-silyl)-amid-Komplexe **3b,c** gemäß Gl. (4) hergestellt. Sie leiten sich vom leicht zugänglichen 1,1,3,3-Tetramethyldisilazan ab [20]. Der Komplextyp **3** der Formel Ln[N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> wurde für Yttrium (**3b**) und Neodym (**3c**) gewonnen, ist also repräsentativ für den gesamten Ionenradienbereich der Selten-





erdmatalle (Ionenradien:  $\text{Y}^{3+}$  90,0 pm,  $\text{Nd}^{3+}$  98,3 pm (Koord.-Zahl: 6) [21]). Die Kristallstruktur des Yttrium-Derivats **3b** ergab eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie mit zwei THF-Liganden in apikalen Positionen (Abb. 4). Das formelidentische Neodym-Derivat **3c** ist isotyp, vgl. Abb. 4.

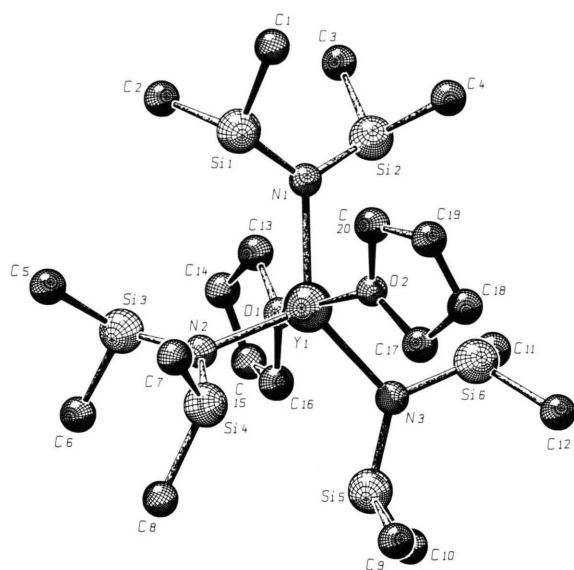


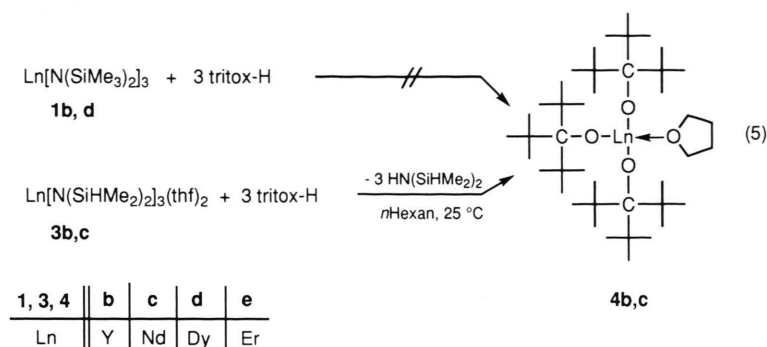
Abb. 4. SCHAKAL-Darstellung der Molekülstruktur des Yttriumamids  $\text{Y}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  (**3b**). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel  $^\circ$  (in [ ]-Klammern Werte für den Nd-Komplex **3c**): Ln–N1 227,5(4) [235,3(4)], Ln–N2 222,9(4) [232,6(5)], Ln–N3 227,6(4) [235,1(5)], Ln–O1 239,0(3) [251,3(4)], Ln–O2 240,6(3) [(252,5(4)]; O1–Ln–O2 163,1(1) [163,1(1)], N1–Ln–N2 111,1(1) [113,7(2)], N1–Ln–N3 134,8(1) [129,2(2)], N2–Ln–N3 114,0(1) [116,9(2)], N1–Ln–O1 88,0(1) [87,4(1)], N1–Ln–O2 87,3(1) [87,1(1)], N2–Ln–O1 95,3(1) [94,8(2)], N2–Ln–O2 101,5(1) [102,0(2)], N3–Ln–O1 85,0(1) [85,3(2)], N3–Ln–O2 86,9(1) [85,9(1)].

#### IV. Homoleptische Tritox-Komplexe

Allein die größere Koordinationszahl 5 zeigt, daß der Bis(dimethylsilyl)amid-Ligand deutlich weniger Raum beansprucht als das in dieser Chemie zumeist verwendete Bis(trimethylsilyl)amid. Es kommt hinzu, daß die THF-Liganden einem Dissoziationsgleichgewicht unterliegen können, das für **3b,c** aber nicht nachzuweisen versucht wurde.

Die Komplexamide **3b,c** eignen sich nun auch bei Metallen mit *kleinen* Ionenradien zur Herstellung der Alkoxide des sterisch anspruchsvollen Liganden *tritox*-H. Wie Gl. (5) zeigt, sind die Trimethylsilyl-Derivate **1b,d** gegenüber *tritox*-H unreaktiv, während die Dimethylsilyl-Derivate **3b,c** schon bei Raumtemperatur quantitativ die erwünschten Alkoxide **4b,c** ergeben. Der Reaktivitätseffekt von **1b** vs. **3b** erklärt sich widerspruchsfrei aus der Strukturchemie: Komplexe  $\text{Ln}(\text{btsa})_3$  der kleineren Seltenerdmetalle sind strukturell geschlossen, so daß Reaktionen mit dem voluminösen Alkohol *tritox*-H kinetisch gehemmt sind. Die Komplexe  $\text{Ln}(\text{bdsa})_3$  haben dagegen soviel weniger Raumanspruch, daß noch zwei THF-Liganden in der Koordinationssphäre Platz finden (Abb. 4 und Schema 4).

Ein weiteres Indiz für diese Hypothese liefert das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4b**: Zusätzlich zu den drei erwarteten Signalen des Alkoxyliganden erscheinen noch zwei weitere Signale, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebung koordiniertem THF zuzuordnen sind. Da die Reaktion in Hexan durchgeführt wurde, kann es sich folglich nur um THF handeln, welches am Startkomplex koordiniert war und sich bei der Reaktion nicht vollständig abspaltet. Ausweislich des IR-Spektrums hat der Komplex **4c** die gleiche Konstitution. Die teilweise THF-Dissoziation in Lösung mit der so möglichen Anlagerung von *tri*-



tox-H (und anderen Alkoholen) könnte die reaktivitätsbestimmende Wirkung haben, doch ist ein Primärangriff des Alkohols ( $\text{H}^+$ ) an den Amidliganden ( $\text{NR}_2$ ) nicht auszuschließen. Jedenfalls ziehen kleine Ligandenveränderungen große Reaktivitätseffekte nach sich.

### Schlußfolgerung

Die Konstitution der Startverbindungen verdient in der Seltenerd-Chemie künftig stärkere Aufmerksamkeit. Wie hier gezeigt wurde, läßt sich die Amidmethode bei geeigneter Wahl der Amidliganden noch umfassender einsetzen als bisher vermutet wurde. Da in Syntheseschritten wie jenen in Gl. (1), (4) und (5) stöchiometrischer Komponenteneinsatz und hohe Produktausbeuten schon aus Gründen der Aufarbeitbarkeit erfolgsentscheidend sind, ist hier die geschickte Wahl der Startverbindungen erfolversprechender als die Anwendung drastischer Reaktionsbedingungen.

### Experimenteller Teil

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Lanthanoid-Komplexe wurden unter nachgereinigtem Argon gehandhabt (Schlenk-, Hochvakuum- und Glove-Box-Technik). Bezüglich der routinemäßigen analytischen und spektroskopischen Untersuchungen sowie der Lösungsmittelvorbereitung sei auf vorangegangene Publikationen dieser Reihe verwiesen [1, 18]. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem FT-NMR-Spektrometer JEOL-JMN-GX 400. Dazu wurde die Probe in der Glove-Box in ein 5-mm-Röhrchen überführt, im Hochvakuum entgast und das Röhrchen abgeschmolzen. Das verwendete  $\text{C}_7\text{D}_8$  wurde durch eintägiges Rühren über Na/K-Legierung getrocknet, in einen Kolben mit Teflon-Hahn umkondensiert und in einer Glove-Box aufbewahrt.

1) *Tris[bis(trimethylsilyl)amido]lanthanoid(III) 1d (Dy) und 1e (Er):*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* In einer Glove-Box wird das Lanthanoid(III)-chlorid mit der dreifachen Menge  $[\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2]_x$  in einem 100-ml-Rundkolben abgewogen. In einer Hochvakuum-Apparatur werden dann *ca.* 50 ml THF aufkonzentriert. Anschließend wird auf 80 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird 5 h i. Vak. ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet. Durch Sublimation i. Hochvak. reinigt man die Amidkomplexe.

**1d:** Vorstufe  $\text{DyCl}_3$  (2,06 g, 7,65 mmol). – Reaktionszeit: 24 h. – Ausbeute, Farbe: 84% (4,1 g), gelbgrün. – IR:  $\nu = 1249 \text{ cm}^{-1}$  s, 1044 w, 983 vs, 867 s, 847 s, 829 vs, 813 s, 774 m, 752 m, 675 m, 658 m, 608 m, 385 m, 365 m, 225 w. – MS(Cl):  $m/z = 644$  a.m.u. (1%)  $[\text{M}^+]$ , 629 (20)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ , 483 (9)  $[\text{M}^+ - \text{HN}(\text{SiMe}_3)_2]$ , 162 (59)  $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ , 146 (100)  $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2^+ - \text{CH}_3]$ , 130 (9)  $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2^+ - 2 \text{CH}_3]$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{DyN}_3\text{Si}_6$  (643,7)

Ber. C 33,6 H 8,46 N 6,5 Si 26,2%,  
Gef. C 32,9 H 8,34 N 6,2 Si 26,7%.

**1e:** Vorstufe  $\text{ErCl}_3$  (2,54 g, 5,0 mmol). – Reaktionszeit: 48 h. – Ausbeute, Farbe: 86% (2,78 g), rosa. – IR:  $\nu = 1366 \text{ cm}^{-1}$  (sh)m, 1345 (sh)w, 1248 vs, 1187 w, 1048 m, 976 vs, 938 m, 864 vs, 831 vs, 813 (sh)vs, 773 s, 754 s, 732 m, 673 m, 661 m, 613 (sh)m, 606 m. – MS(Cl):  $m/z = 646$  a.m.u. (56%)  $[\text{M}^+]$ , 631 (67)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ , 616 (2)  $[\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3]$ , 486 (58)  $[\text{M}^+ - \text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ , 162 (34)  $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2]^+$ , 146 (40)  $[\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2^+ - \text{CH}_3]$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{ErN}_3\text{Si}_6$  (648,4)

Ber. C 33,34 H 8,39 N 6,48 Si 25,99%,  
Gef. C 34,62 H 8,78 N 6,39 Si 28,46%.



2) [ $\mu$ -N,N'-Bis(aminodimethylsilyl)methan]-bis[tris[tri(t-butyl)methoxy]thulium(III)] **2a**

In einer Glove-Box werden 0,97 g (1,49 mmol)  $\text{Tm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  in einen 50-ml-Rundkolben abgewogen und dann in *ca.* 25 ml *n*-Pentan suspendiert. Dann werden unter Rühren 0,91 g (4,54 mmol) *tritox*-H über einen Trichter zugegeben. Die resultierende grüngelbe Lösung wird 66 h bei 25 °C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird 2 h bei  $10^{-3}$  mbar getrocknet. Während eine GC/MS-Analyse der Lösungsmittelphase die Freisetzung von  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  erkennen läßt, zeigt ein IR-Spektrum des Rückstandes nur die charakteristische Edukt-Schwingungsbande. Nach *ca.* 3 Monaten Aufbewahren in der Glove-Box (*ca.* 40 °C) hat sich das Gemisch äußerlich stark verändert: Aus einer grüngelben Flüssigphase haben sich nahezu quantitativ wohlgeformte grüngelbe Kristalle abgeschieden. – IR:  $\nu = 3363 \text{ cm}^{-1}$  w, 1390 vs, 1365 s, 1260 m, 1201 m, 1057 vs, 1036 m, 997 vs, 949 m, 928 m, 886 m, 835 m, 784 w, 751 w, 692 vs, 668 m, 625 w, 578 w, 481 w. – MS(CI):  $m/z = 162$  a.m.u. (100%) [ $\text{H}_2\text{NSiMe}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NH}_2^+$ ].

$\text{C}_{83}\text{H}_{180}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_2\text{Tm}_2$  (1696,4)

Ber. C 58,77 H 10,69 N 1,65 Si 3,39%,  
Gef. C 59,53 H 10,62 N 1,43 Si 3,53%.

3) Bis[tris[bis(t-butyl)methoxy]thulium(III)] (**2b**)

Thermische Belastung von **2a** bei  $>220^\circ\text{C}/10^{-3}$  mbar resultiert in der Sublimation von **2b**. – IR:  $\nu = 1635 \text{ cm}^{-1}$  m, 1388 s, 1368 s, 1646 m, 1205 w, 1185 w, 1165 w, 1101 m, 1076 s, 1035 m, 1015 s, 974 s, 923 w, 872 m, 829 m, 773 w, 766 w, 756 w, 692 w, 659 m, 613 w, 555 w, 519 w, 418 w.

$\text{C}_{54}\text{H}_{114}\text{O}_6\text{Tm}_2$  (1197,4)

Ber. C 54,17 H 9,60%,  
Gef. C 52,55 H 9,48%.

4) *trans*-Bis(tetrahydrofuran)tris[bis(dimethylsilyl)amido]lanthanoid(III) **3b** (Y) und **3c** (Nd):

**Allgemeine Arbeitsvorschrift:** In einer Glove-Box werden das Lanthanoid(III)-chlorid und die dreifache Menge des  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$  zusammen in einen 100-ml-Rundkolben abgewogen. In einer Hochvakuum-Apparatur werden dann *ca.* 40 ml THF aufkondensiert. Es wird auf 80 °C Ölbadtemperatur erhitzt, anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und trocknet den Rückstand 3 h i. Hochvak. ( $10^{-3}$  mbar). Dann werden in der Hochvakuum-Apparatur *ca.* 30 ml *n*-Pentan aufkondensiert. Mit diesem Solvens erfolgt über 2 h

die Extraktion des Produktes. Man filtriert ab und erhält **3b, c** durch Kristallisation bei  $-35^\circ\text{C}$ .

**3b:** Vorstufe  $\text{YCl}_3$  (2,40 g, 12,29 mmol). – Reaktionszeit: 48 h. – Ausbeute, Farbe: 6,20 g (80%), weiß. – MS(CI):  $m/z = 838$  a.m.u. (12%) [ $2\text{M}^+ - 4\text{THF} - \text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$ ], 778 (23) [ $2\text{M}^+ - 3\text{THF} - 2\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$ ], 628 (1) [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 557 (49) [ $\text{M}^+ - \text{THF}$ ], 556 (100) [ $\text{M}^+ - \text{THF} - \text{H}$ ], 497 (28) [ $\text{M}^+ - \text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$ ], 485 (37) [ $\text{M}^+ - 2\text{THF} - \text{H}$ ], 484 (79) [ $\text{M}^+ - 2\text{THF}$ ], 134 (77) [ $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2^+ + \text{H}$ ]. – IR:  $\nu = 2072 \text{ cm}^{-1}$  s, 1939 (sh)m, 1364 (sh)m, 1245 vs, 1023 (br)vs, 931 vs, 896 (br)vs, 835 vs, 787 s, 761 s, 689 m, 681 m, 622 m, 609 m, 406 m, 375 w, 358 m, 335 w, 327 w, 324 w, 302 w, 289 w, 279 w, 266 w, 254 w, 246 w, 227 w, 222 m, 214 m. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0,36$  ppm (18H, d,  $-\text{SiCH}_3$ ), 1,37 (8H, m, THF), 3,92 (8H, m, THF), 4,99 (6H, h,  $-\text{SiH}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3,49$  ppm (6C, m,  $-\text{CH}_3$ ), 25,31 (4C, m, THF), 71,07 (4C, m, THF);  $^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -22,94$  ppm (Si, s);  $^{89}\text{Y}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 444,3$  ppm (s).

$\text{C}_{20}\text{H}_{58}\text{Si}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{Y}$  (630,1)

Ber. C 38,12 H 9,28 N 6,67 Si 26,74%,  
Gef. C 36,67 H 9,13 N 5,83 Si 28,04%.

**3c:** Vorstufe  $\text{NdCl}_3$  (2,07 g, 8,26 mmol). – Reaktionszeit: 50 h. – Ausbeute, Farbe: 4,3 g (85%), hellblau. – MS(CI):  $m/z = 683$  a.m.u. (2%) [ $\text{M}^+$ ], 611 (10) [ $\text{M}^+ - \text{THF}$ ], 539 (24) [ $\text{M}^+ - 2\text{THF}$ ], 478 (5) [ $\text{M}^+ - \text{THF} - \text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$ ], 134 (100) [ $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2^+ + \text{H}$ ]. – IR:  $\nu = 2072 \text{ cm}^{-1}$  s, 2050 s, 1957 s, 1247 vs, 1172 w, 1046 vs, 983 vs, 932 vs, 897 vs, 881 (sh)vs, 835 vs, 785 vs, 761 vs, 699 m, 684 s, 623 m, 598 m, 450 w, 392 m, 345 m.

$\text{C}_{20}\text{H}_{58}\text{N}_3\text{NdO}_2\text{Si}_6$  (685,4)

Ber. C 35,04 H 8,53 N 6,13 Si 24,58%,  
Gef. C 31,98 H 8,58 N 7,21 Si 27,48%.

5) Tetrahydrofuran-tris[tri(t-butyl)methoxy]-lanthanoid(III) **4b** (Y) und **4c** (Nd):

**Allgemeine Arbeitsvorschrift:** In der Glove-Box werden 3,47 mmol *tritox*-H in einen 50-ml-Rundkolben eingewogen und dann in *ca.* 25 ml *n*-Hexan gelöst. Diese Lösung kühlt man auf  $-35^\circ\text{C}$  ab und wiegt 1,16 mmol des Lanthanoidamids ein. Der Ansatz wird 48 h bei 25 °C gerührt. Dann destilliert man das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand 5 h i. Hochvak. ( $10^{-3}$  mbar).

**4b:** IR:  $\nu = 1496 \text{ cm}^{-1}$  w, 1476 m, 1462 vs, 1401 (sh)m, 1388 vs, 1377 s, 1363 s, 1299 w, 1253 m, 1205 m, 1183 m, 1055 vs, 1037 s, 1018 (sh)s, 996 vs, 947 m, 925 s, 883 s, 791 w, 762 w, 720 m. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ):  $\delta = 1,43$  ppm (81H, s,  $-\text{CH}_3$ ), 2,23 (4H, m,  $-\text{CH}_2-$ ), 4,27 (4H, m,  $\text{O}-\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  = 24,97 ppm (2C, t, -CH<sub>2</sub>-), 34,36 (27C, q, -CH<sub>3</sub>), 45,68 (9C, s, -CMe<sub>3</sub>), 73,09 (2C, t, O-CH<sub>2</sub>), 92,16 (3C, s, O-C); <sup>89</sup>Y-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  = 129,0 ppm (s).

#### C<sub>43</sub>H<sub>89</sub>O<sub>4</sub>Y (759,1)

Ber. C 68,04 H 11,82 N 0,0%,

Gef. C 67,60 H 12,02 N 0,0%.

**4c:** IR:  $\nu$  = 1652 cm<sup>-1</sup> w, 1646 w, 1635 w, 1623 w, 1615 w, 1576 w, 1569 w, 1558 w, 1540 w, 1533 w, 1520 (sh)w, 1494 (sh)s, 1476 (sh)s, 1463 vs, 1418 m, 1387 vs, 1378 s, 1364 s, 1310 w, 1296 w, 1255 w, 1203 m, 1183 m, 1099 m, 1076 (sh)m, 1053 vs, 1035 s, 1023 s, 992 vs, 947 m, 926 s, 883 s, 789 w, 719 (sh)w, 699 m, 670 vs, 608 w, 577 w, 522 w, 480 (sh)w, 473 (sh)w, 457 w, 443 w, 419 m, 399 m, 386 w, 376 w, 351 w, 341 w, 335 w, 327 w, 324 w, 315 w, 310 w, 302 m, 289 w, 279 m, 266 w, 254 m, 247 m, 227 m, 222 m.

#### C<sub>43</sub>H<sub>89</sub>NdO<sub>4</sub> (814,4)

Ber. C 63,42 H 11,02 N 0,0%,

Gef. C 65,50 H 11,68 N 0,0%.

### 6) Röntgenstrukturanalyse von **1d** und **1e**:

C<sub>18</sub>H<sub>54</sub>LnN<sub>3</sub>Si<sub>6</sub> (Ln = Dy, Er; abweichende Werte für Er in eckigen Klammern) kristallisiert aus *n*-Pentan bei R.T. in der trigonalen Raumgruppe P $\bar{3}$ 1c (Internat. Tab. Nr. 163) mit  $a$  = 1640,3(7) [1637,3(2)],  $c$  = 846,4(4) [849,1(1)] pm,  $T$  = 23 ± 1 °C,  $Z$  = 2,  $V$  = 1972 [1971] · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $\rho$  = 1,08 [1,09] g · cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 666 [670]; MoK $\alpha$ -Strahlung, Enraf Nonius CAD4-Diffraktometer,  $\omega$ -scan (1,20+0,30 tg $\theta$ )° [(1,00+0,1 tg $\theta$ )°] ± 25%, max. 60 [120] sec, 3514 [4583] gemessene Reflexe (1° <  $\theta$  < 25°),  $h(-19/19)$ ,  $k(0/19)$ ,  $l(0/10)$  [ $h(-19/19)$ ,  $k(0/19)$ ,  $l(-10/10)$ ], 1104 [1059] unabhängige Reflexe, davon 694 [397] mit  $I > 3,0 \cdot \sigma(I)$  zur Verfeinerung verwendet, Strukturlösung durch Patterson-Methode, keine Intensitätskorrektur [29% korrigiert], keine Absorptionskorrektur ( $\mu$  = 21 cm<sup>-1</sup> [23,5 cm<sup>-1</sup>]),  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0,057$  [0,064];  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0,054$  [0,050], Restelektronendichte +0,70/-0,62 e<sub>o</sub> · Å<sup>-3</sup> [+1,19/-1,65 e<sub>o</sub> · Å<sup>-3</sup>]. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58724, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### 7) Röntgenstrukturanalyse von **2a**:

C<sub>83</sub>H<sub>180</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Internat. Tab. Nr. 14) mit  $a$  = 1226,7(3),  $b$  = 2229,2(4),  $c$  = 1767,3(3) pm,  $\beta$  = 105,343(9),  $T$  = 23 ± 1 °C,  $Z$  = 2,  $V$  = 4661 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $\rho$  = 1,21 g · cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 1812; MoK $\alpha$ -Strahlung, CAD4 Enraf-Nonius,  $\omega$ -scan (0,8+0,30 tg $\theta$ )° ± 25%, max. 45 sec, 16353 gemessene Reflexe (1° <  $\theta$  < 25°),  $h(-14/14)$ ,  $k(0/26)$ ,  $l(-21/21)$ , 7531 unabhängige Reflexe, davon 4870 mit  $I > 4,0 \cdot \sigma(I)$  zur Verfeinerung verwendet, Strukturlösung durch Patterson-Methode, Intensitätskorrektur (36%), empirische Absorptionskorrektur auf Basis von Psi-scan Daten ( $\mu$  = 20 cm<sup>-1</sup>),  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0,036$ ;  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0,038$ , Restelektronendichte +1,06/-0,78 e<sub>o</sub> · Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen vgl. Abschn. 6).

### 8) Röntgenstrukturanalyse von **4b** und **4c**:

C<sub>20</sub>H<sub>58</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>Ln (Ln = Y, Nd; abweichende Werte für Nd in eckigen Klammern) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Internat. Tab. Nr. 14) mit  $a$  = 1311,8(7) [1329,3(4)],  $b$  = 1628,8(2) [1645,6(2)],  $c$  = 1686,1(7) [1719,3(5)] pm,  $\beta$  = 91,70(2) [92,30(1)],  $T$  = -80 ± 3 °C [23 ± 1 °C],  $Z$  = 4,  $V$  = 3601 [3758] · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $\rho$  = 1,162 [1,212] g · cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 1352 [1436]; MoK $\alpha$ -Strahlung, CAD4 Enraf Nonius,  $\omega$ -scan (1,0+0,25 tg $\theta$ )° [(0,9+0,25 tg $\theta$ )°] ± 25%, max. 60 [90] sec, 6909 [7134] gemessene Reflexe (1° <  $\theta$  < 25°),  $h(0/15)$ ,  $k(0/19)$ ,  $l(-20/20)$ , 5224 [5417] unabhängige Reflexe, davon 4212 [4554] mit  $I > 2,0 \cdot \sigma(I)$  zur Verfeinerung verwendet, Strukturlösung durch Patterson-Methode, keine Intensitätskorrektur, keine Absorptionskorrektur ( $\mu$  = 18,4 [15,9] cm<sup>-1</sup>),  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0,053$  [0,045];  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0,051$  [0,039], Restelektronendichte + 0,56 [1,43] / -0,48 [-0,60] e<sub>o</sub> · Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen vgl. Abschn. 6.

### Dank

Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium (V. D.), dem Verband der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium (N. W. H.) und der Osram GmbH für großzügige Unterstützung durch Sach- und Personalmittel (Stipendium für R. A.). Diese Arbeit entstand im Rahmen des Max-Planck-Forschungspreises.



- [1] W. A. Herrmann, R. Anwander, W. Scherer, *Inorg. Chem.*, im Druck (1994).
- [2] Zusammenfassungen: a) D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **89**, 1317 (1989);  
b) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* **11**, 663 (1987);  
c) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Appl. Organomet. Chem.* **6**, 627 (1992).
- [3] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **9**, 273 (1976).
- [4] R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, G. D. van Duyne, *Organometallics* **4**, 1810 (1985).
- [5] F. T. Edelmann, M. Wedler, J. W. Gilje, U. Pieper, D. Stalke, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **124**, 1163 (1991).
- [6] P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **24**, 1 (1977).
- [7] J. S. Ghotra, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **669** (1973).
- [8] R. A. Andersen, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **17**, 2317 (1978).
- [9] T. Fjeldberg, R. A. Andersen, *J. Mol. Strukt.* **129**, 93 (1985).
- [10] T. Fjeldberg, R. A. Andersen, *J. Mol. Strukt.* **128**, 49 (1985).
- [11] J. J. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8044 (1989).
- [12] K. N. Raymond, C. W. Eigenbrot (Jr.), *Acc. Chem. Res.* **13**, 276 (1980).
- [13] A. Haaland, W. Scherer, P. Kiprof, vorläufige Ergebnisse.
- [14] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. Montevalli, W. Ruowen, *Polyhedron* **11**, 375 (1992).
- [15] K. J. Covert, D. R. Neithamer, M. C. Zonneville, R. E. LaPointe, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **30**, 2494 (1991).
- [16] U. Wannagat, J. Herzig, H. Bürger, *J. Organomet. Chem.* **23**, 373 (1970).
- [17] D. C. Bradley, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse, H. R. Powell, *Polyhedron* **7**, 2049 (1988).
- [18] a) W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, W. Scherer, *Chem. Ber.* **125**, 1971 (1992);  
b) W. A. Herrmann, R. Anwander, W. Scherer, *Chem. Ber.*, im Druck;  
c) H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **28**, 3280 (1989).
- [19] a) R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. C. Masiani, *Polyhedron* **10**, 1657 (1991);  
b) B. D. Murray, H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 169 (1985);  
c) W. A. Herrmann, N. W. Huber, T. Priermeier, *Angew. Chem.* **106**, 102 (1994); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 105 (1994).
- [20] a) Die Stoffklasse M(bdsa)<sub>n</sub> ist in der Literatur strukturechemisch nur zweimal erfaßt: 1) J. J. Byers, W. T. Pennington, G. H. Robinson, D. C. Hrnair, *Polyhedron* **9**, 2205 (1990); 2) W. A. Herrmann, N. W. Huber, J. Behm, *Chem. Ber.* **125**, 1405 (1992);  
b) W. A. Herrmann, F. Dyckhoff, *Chem.-Ztg.* **115**, 257 (1991).
- [21] R. D. Shannon, *Acta. Crystallogr.* **A 32**, 751 (1976).